

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-268613

(43)Date of publication of application : 09.10.1998

(51)Int.Cl.

G03G 15/02

F16C 13/00

G03G 15/08

(21)Application number : 09-071228

(71)Applicant : TOKAI RUBBER IND LTD

(22)Date of filing : 25.03.1997

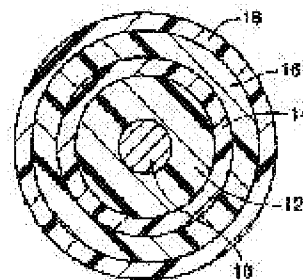
(72)Inventor : TSUCHIYA KENICHI  
SUGIURA HIROKI

## (54) ELECTRICALLY SEMICONDUCTIVE ROLL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent the sticking of a toner to the surface of an electrically semiconductive roll as well as to suppress variation in the resistance of the roll due to the environment, to solve the problem of the deterioration of image quality, and to improve the durability of the roll.

**SOLUTION:** The outermost layer 18 of an electrically semiconductive roll, which rotates while being in contact with a photosensitive drum, is formed using fluorine-modified acrylate resin, fluorinated olefin resin and (fluorine- modified) non-acrylate resin having OH groups. This non-acrylate resin has been crosslinked with a crosslinking agent reacting with the OH groups.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-268613

(43) 公開日 平成10年(1998)10月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
G 0 3 G 15/02  
F 1 6 C 13/00  
G 0 3 G 15/08

識別記号  
1 0 1  
5 0 1

F I  
G 0 3 G 15/02  
F 1 6 C 13/00  
G 0 3 G 15/08

1 0 1  
A  
5 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-71228

(22) 出願日 平成9年(1997)3月25日

(71) 出願人 000219602

東海ゴム工業株式会社

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

(72) 発明者 土屋 賢一

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

(72) 発明者 杉浦 博樹

愛知県小牧市大字北外山字哥津3600番地

東海ゴム工業株式会社内

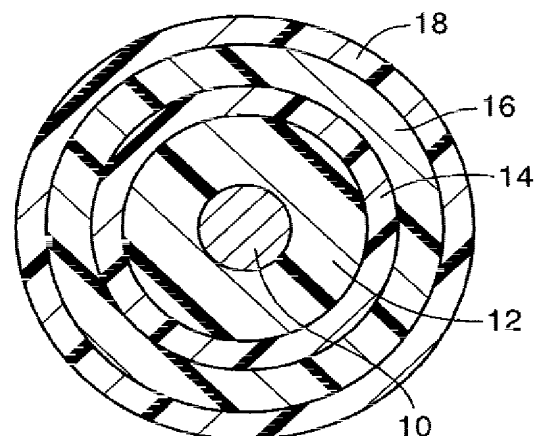
(74) 代理人 弁理士 中島 三千雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 半導電性ロール

(57) 【要約】

【課題】 半導電性ロールにおいて、環境による抵抗値の変動を小さくすると共に、そのロール表面へのトナーの付着を防止して、それによる画質劣化の問題の解消を図り、以て製品耐久性の向上を図ること。

【解決手段】 感光体ドラムに接して回転する半導電性ロールにおいて、その最外層18を、フッ素変性アクリレート系樹脂と、フッ素化オレフィン系樹脂と、OH基を有する非(フッ素変性)アクリレート系樹脂とを用いて、形成すると共に、かかる非(フッ素変性)アクリレート系樹脂を、OH基と反応する架橋剤にて架橋せしめた。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 感光体ドラムに接して回転する半導電性ロールにおいて、その最外層を、フッ素変性アクリレート系樹脂と、フッ素化オレフィン系樹脂と、OH基を有する非（フッ素変性）アクリレート系樹脂とを用いて、形成すると共に、かかる非（フッ素変性）アクリレート系樹脂を、OH基と反応する架橋剤にて架橋したことを特徴とする半導電性ロール。

【請求項2】 前記架橋剤が、ポリイソシアネート化合物である請求項1記載の半導電性ロール。

【請求項3】 前記半導電性ロールが、軸体の外周面上に導電性の弾性体乃至は発泡体からなる柔軟性基層が設けられ、且つ該柔軟性基層の外周面上に抵抗調整層が設けられてなると共に、更に該抵抗調整層の外周面上に、前記最外層としての保護層が設けられてなるロール構造を有していることを特徴とする請求項1又は請求項2記載の半導電性ロール。

【請求項4】 前記柔軟性基層と前記抵抗調整層との間に、軟化剤移行防止層が設けられている請求項3記載の半導電性ロール。

【請求項5】 前記最外層が、 $10^6 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を有している請求項1乃至請求項4の何れかに記載の半導電性ロール。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【技術分野】本発明は、電子写真方式の複写機やプリンタにおいて帯電ロール等として好適に用いられる半導電性ロールに関するものである。

**【0002】**

【背景技術】従来から、電子写真方式の複写機やプリンタにおいては、帯電ロールや現像ロール等の半導電性ロールが、感光体ドラムに接して回転するように設けられており、それぞれのロールとしての機能を奏するようになっている。例えば、帯電ロールにあっては、それは、静電潜像の形成される感光体ドラムに対する帯電方式の一つであるロール帯電方式において用いられており、感光体ドラムの表面に、電圧印加した帯電ロールを押し当てて、接触せしめつつ、それら感光体ドラムと帯電ロールとが相互に回転するようにすることによって、感光体ドラム表面を帯電せしめるものであり、また、現像ロールは、その表面にトナー層を保持せしめて、静電潜像の形成された感光体ドラムに接触させて、相互に回転させることにより、静電潜像の現像を行なうようにしたものである。そして、それら帯電ロールや現像ロール等には、感光体ドラムに接して回転するものであるところから、低硬度乃至は柔軟性と共に、その帯電のために、適度な導電性を有していることが要求されているのである。

【0003】一方、近年では、かかる複写機やプリンタにおいて、低速・低寿命から高速・高寿命化、更には高

画質化や省エネルギー化の要求が高まり、例えば省エネルギー化においては、低消費電力とするために、低温定着方式が採用され、そのために、トナーの融点の低下が図られている。また、高画質化においては、トナーの粒径を小さくすることが行なわれている。

【0004】しかしながら、そのような高画質化や省エネルギー化を図るためのトナーの融点低下や粒径の微細化の対策は、装置の中で必然的に熱を持つようになる前述した如き帯電ロールや現像ロール等の半導電性ロールに対して、トナーの付着が惹起され易い状況となっているのであり、そして、そのような半導電性ロールにトナーが付着し、固着したりすると、それによる画質劣化が問題となるのである。即ち、装置への通紙枚数の増大、換言すれば感光体ドラムにおける静電潜像の現像回数の増大に伴って、トナーの付着による帯電ロール等の半導電性ロールのロール全体としての抵抗が上昇するようになるのであり、またトナーの不均一付着による部分的な抵抗変化が惹起されるようになり、そして、それらに起因して、画質の劣化が生じるようになるのである。

【0005】ところで、そのような画質劣化を防止するためには、単純に、トナーが帯電ロール等の半導電性ロールの表面に付着しないようにすればよい訳であるが、従来から採用されてきた、N-メトキシメチル化ナイロン等の親水性樹脂にて最外層が形成されてなるロールにあっては、高温・高温下での抵抗の変動に加えて、そのようなトナーのロール表面への付着を有効に阻止し得ないものであったのである。また、そのようなナイロン樹脂に代えて、一般に離型性がよいと言われているフッ素樹脂を用いて、ロール最外層を形成した場合にあっては、トナーの付着は、ある程度は改善されるものの、未だトナーの離型性は不十分であって、通紙枚数の増大に伴ってトナーの付着が惹起され、半導電性ロールの長寿命化は、充分なものではなかったのである。

**【0006】**

【解決課題】本発明は、このような事情を背景として為されたものであって、その解決課題とするところは、半導電性ロールにおいて、環境による抵抗値の変動を小さくすると共に、そのロール表面へのトナーの付着を防止して、それによる画質劣化の問題の解消を図り、以て製品耐久性の向上を図ることにある。

**【0007】**

【解決手段】そして、本発明は、かかる技術的課題を解決するために、感光体ドラムに接して回転する半導電性ロールにおいて、その最外層を、フッ素変性アクリレート系樹脂と、フッ素化オレフィン系樹脂と、OH基を有する非（フッ素変性）アクリレート系樹脂とを用いて、形成すると共に、かかる非（フッ素変性）アクリレート系樹脂を、OH基と反応する架橋剤にて架橋したことを特徴とする半導電性ロールを、その要旨とするものである。

【0008】すなわち、このような本発明に従う半導電性ロールにあっては、その最外層を構成する成分であるフッ素変性アクリレート系樹脂のフッ素変性成分が、その疎水性の故に、抵抗の環境変動を小さく為し得ると共に、かかる最外層表面において、汚れの付着防止成分として機能し、以てトナーが付着するのを阻止するのであり、また、そのような特徴を有するフッ素変性アクリレート系樹脂に組み合わせられる成分の一つたるフッ素化オレフィン系樹脂は、汚れの浸透防止成分として機能し、各種汚れの拭き取り性を改善して、トナーが最外層に付着しても除去され易くなるように為し、以てロール表面の清浄化に寄与するものであり、更に、かかるフッ素化オレフィン系樹脂と共に組み合わせられる、所定の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂は、最外層の密着性成分として機能し、以て最外層の基材（ロール構成層）に対する密着性を向上せしめて、ロールの長寿命化に寄与するのである。

【0009】しかも、そのような最外層の密着性成分として機能する非（フッ素変性）アクリレート系樹脂には、OH基が含有せしめられて、それと所定の架橋剤との間の反応によって、有効な架橋構造が導入せしめられることとなるのであり、そしてそれによって、最外層とその下の基材層との間の密着性が効果的に向上せしめられ得て、かかる最外層の剥がれ乃至は浮き上がりが、効果的に阻止され得るのである。特に、半導電性ロールの長期間の使用によって、その最外層は、繰り返し変形を受けることとなるところから、剥がれ易く、また、そこを起点として、剥離や割れが惹起されるようになるのであるが、本発明に従う最外層には、それを構成する一成分たる非（フッ素変性）アクリレート系樹脂に、架橋構造が導入されていることにより、そのような剥離乃至は割れの発生の問題が有利に回避され、以てそれに基づくところの画像不具合の問題を惹起することも、効果的に回避され得るのである。

【0010】なお、かかる本発明に従う半導電性ロールの好ましい態様によれば、架橋剤としては、ポリイソシアネート化合物が有利に用いられ、それによって、非（フッ素変性）アクリレート系樹脂の重合体構造内に有効な架橋構造が導入され得ることとなるのであり、また、軸体の外周面上には、導電性の弾性体乃至は発泡体からなる柔軟性基層が設けられ、且つ該柔軟性基層の外周面上に抵抗調整層が設けられてなると共に、更に該抵抗調整層の外周面上に、最外層としての保護層が設けられてなるロール構造が採用され、また別の望ましい態様によれば、そのようなロール構造において、前記導電性の柔軟性基層と前記抵抗調整層との間に、所定の軟化剤移行防止層が設けられ、かかる導電性の柔軟性基層からのオイル等のブリードを抑制乃至は阻止するようになっている。

【0011】さらに、本発明に従う半導電性ロールにあ

っては、有利には、その最外層が、 $10^6 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ の体積抵抗率を有しているように構成され、これによって半導電性ロール、特に帯電ロールとして効果的に機能せしめられるようになることとなるのである。

【0012】

【発明の実施の形態】ところで、本発明に係る半導電性ロールである帯電ロールの代表的なロール構造の異なる例が、図1及び図2に、それぞれ、示されている。それらの図において、10は、金属製の導電性軸体（芯金）であり、該軸体10の外周面上に、導電性の弾性体乃至は発泡体からなる柔軟性基層12、軟化剤移行防止層14、及び抵抗調整層16が、所定厚さで順次積層形成されており、更に、該抵抗調整層16の外周面上には、最外層としての保護層18が所定厚さで積層形成されて、構成されている。そして、ここでは、図1における柔軟性基層12が導電性弾性体にて構成されており、また図2における柔軟性基層12が導電性発泡体にて構成されているのである。

【0013】より具体的には、そのような柔軟性基層12は、公知の導電性弾性体材料若しくは導電性発泡体材料を用いて形成されており、以て半導電性ロールたる帯電ロールに本質的に要求される、例えば硬度が30°

（Hs：JIS-A）程度にまで低く調整された低硬度乃至は柔軟性を実現している。なお、そのような導電性弾性体を与える弾性体材料としては、通常、従来から公知のEPDM、SBR、NR、ポリノルボルネンゴム等のゴム材料が用いられる。また、導電性発泡体を与える発泡体材料としては、ヘタリ等を防止して、半導電性ロールたる帯電ロールに求められる特性を満たすものであれば、その材質は特に限定されず、ゴム発泡体や樹脂発泡体を与える公知の各種発泡材料の何れもが用いられ得、例えばエピクロルヒドリンゴム、NBR、ウレタンゴム、水素添加NBR、EPDM等の材料が用いられ、そしてそれらが、アゾジカルボンアミド、4,4-オキシビスベンゼンスルホンヒドrazilド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、 $\text{NaHCO}_3$ 等の公知の発泡剤を用いて、発泡せしめられる。そして、そのような弾性体材料若しくは発泡体材料に、カーボンブラック、金属粉、第4級アンモニウム塩等の導電剤が配合されて、所定の体積抵抗率のものに調整され、また弾性体材料を用いる場合には、特に、プロセスオイルや液状ポリマー等の軟化剤が多量に配合されて、低硬度乃至は柔軟性が付与されることとなる。

【0014】なお、かかる柔軟性基層12が、導電性弾性体材料にて構成される場合にあっては、その体積抵抗率は、一般に $10^1 \sim 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度とされ、その厚みとしては1～10mm、好ましくは2～4mm程度とされる。また、導電性発泡体にて柔軟性基層12を構成した場合にあっては、その体積抵抗率は、 $10^3 \sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度とされ、そして、その厚みは2～10

mm程度、好適には3~6mm程度とされる。

【0015】また、図1に示される如く、柔軟性基層12の上に形成される軟化剤移行防止層14は、従来と同様な材料を用いて形成され、例えばN-メトキシメチル化ナイロン等のナイロン系の材料に、カーボンブラックや金属粉等の導電剤が配合されて、その体積抵抗率が $10^1 \sim 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 、望ましくは $10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度に調整された材料にて形成される。なお、そのような軟化剤移行防止層14の厚さは、通常、3~20 $\mu\text{m}$ 程度とされ、好適には4~10 $\mu\text{m}$ 程度とされることとなる。

【0016】さらに、抵抗調整層16にあっても、それは、従来から用いられている材料にて形成されるものである。例えば、NBR、エピクロルヒドリンゴム、アクリルゴム等に、第4級アンモニウム塩等の導電剤や帯電防止剤等が配合されて、体積抵抗率が $10^8 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度（柔軟性基層12が導電性弾性体にて構成される場合）、又は $10^5 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度（柔軟性基層12が導電性発泡体にて構成される場合）に調整された材料にて、50~300 $\mu\text{m}$ 程度の厚さにおいて形成されることとなる。そして、このような抵抗調整層16にて、半導電性ロールたる帯電ロールの電気抵抗を制御して、耐電圧性（耐リーク性）を高めることが出来るのである。

【0017】ところで、図1や図2に示される半導電性ロールとしての帯電ロールにあつては、そのロールの最外層として、保護層18が、所定厚さにおいて設けられているのであるが、本発明にあつては、そのような保護層18を、ベース樹脂の必須の成分として、フッ素変性アクリレート系樹脂と、フッ素化オレフィン系樹脂と、OH基を有する非（フッ素変性）アクリレート系樹脂とを用いて形成したところに、大きな特徴があり、そのような特定の3つの樹脂材料の併用によって、トナーの付着による画質劣化の問題が効果的に解消せしめられ得るのである。

【0018】このような、本発明に従って保護層18を与える樹脂材料の一つであるフッ素変性アクリレート系樹脂は、特開平7-228820号公報にも明らかにされている如く、ポリマー側鎖として、炭素数が1~20のパーフルオロアルキル基若しくは部分フッ素化アルキル基等のフッ素化有機基を、適当な有機連結基を介して若しくは介することなく、導入することによって、フッ素変性されたアクリレート系樹脂、換言すればアクリル系樹脂であつて、例えばアクリル酸若しくはメタクリル酸の、パーフルオロアルキルエステル又は部分フッ素化アルキルエステル或いはそのようなフッ素化アルキル基を有機連結基で連結せしめた構造のエステル等からなるフッ素化（メタ）アクリレートと、それ以外の（メタ）アクリレート、換言すればフッ素変性されていない（メタ）アクリレートとを重合させて得られる重合体であ

り、そのような重合体には、また、必要に応じて、ポリシロキサン基含有（メタ）アクリレートの少量が共重合せしめられることとなる。このポリシロキサン基含有（メタ）アクリレートの共重合によって、フッ素変性アクリレート系樹脂の防汚性を更に高めることが可能である。

【0019】また、本発明にあつては、かかるフッ素変性アクリレート系樹脂に対して、更に、フッ素化オレフィン系樹脂とOH基を有する非（フッ素変性）アクリレート系樹脂とが組み合わせられ、そして得られた3成分樹脂組成物をベース樹脂として用いて、保護層18が形成されるのである。なお、ベース樹脂の1成分として、フッ素化オレフィン系樹脂を用いることにより、保護層18の表面にトナーが付着しても、その除去が容易に為され得る特性が付与されるのであり、また、所定の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂を用いることによって、保護層18の抵抗調整層16に対する密着性が効果的に高められ得ることとなるのである。

【0020】そして、このフッ素変性アクリレート系樹脂に組み合わせられるフッ素化オレフィン系樹脂は、フッ素化オレフィンモノマ、例えば、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニルエーテル等を重合若しくは共重合して得られるものであるが、特に、ここでは、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が、好適に用いられるのである。

【0021】さらに、フッ素変性アクリレート系樹脂に組み合わせられる他の成分たる、所定の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂は、フッ素変性されていないアクリレートを重合して得られるものであつて、通常、アクリル系樹脂と称されるものである。具体的には、アクリル酸若しくはメタクリル酸のメチル、エチル、ブチル、オクチル、ドデシル等のアルキルエステル類；ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル等のヒドロキシアルキルエステル類；グリシジルエステル等の、通常のアクリレート系モノマの単独又は共重合体であり、好ましくはメチルメタクリレートの単独若しくはそれを主成分とする共重合体が、有利に用いられることとなる。しかも、本発明にあつては、このような非（フッ素変性）アクリレート系樹脂には、その重合体鎖（分子）中に、OH基の複数が結合、含有せしめられているのである。この非（フッ素変性）アクリレート系樹脂へのOH基の導入は、公知の各種の手法に従って実現され得るものであり、例えば、上記したアクリル酸若しくはメタクリル酸のヒドロキシアルキルエステル等の、OH基を有するモノマーを重合したり、または重合体鎖中の反応性基にOH基を有

する化合物を反応せしめたり、更にはOH基をブロックした若しくはOH基を生成し得るモノマーを重合した後、そのOH基のブロックを解除したり、或いは適当な処理にてOH基を生成せしめたりすること等によって実現されることとなる。

【0022】なお、このように組み合わせられるフッ素変性アクリレート系樹脂とフッ素化オレフィン系樹脂と所定の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂とは、本発明の所期の目的を達成すべく、適宜の割合において配合されることとなるが、一般に、フッ素変性アクリレート系樹脂：0.5～15重量%、フッ素化オレフィン系樹脂：15～85重量%、所定の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂：10～75重量%の割合において、それら三成分が組み合わせられることとなる。尤も、それら三成分の合計は、100重量%となるものである。

【0023】そして、このように、フッ素変性アクリレート系樹脂とフッ素化オレフィン系樹脂と所定の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂とが組み合わせて配合されてなる三成分樹脂組成物には、更に、かかる非（フッ素変性）アクリレート系樹脂に結合、含有されるOH基を利用して、架橋構造を導入するために、そのようなOH基と反応し得る公知の架橋剤が配合せしめられることとなる。尤も、本発明にあっては、そのような架橋剤として、公知の少なくとも二官能以上のポリイソシアネート化合物が、有利に用いられ、例えば、2,4-及び2,6-トリレンジイソシアネート（TDI）、オルトトリレンジイソシアネート（TODI）、ナフチレンジイソシアネート（NDI）、キシリレンジイソシアネート（XDI）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）や、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体、更にはカーボジイミド変性MDI、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ポリメリック・ポリイソシアネート等が、単独で或いは併用して用いられることとなる。そして、このような架橋剤としてのポリイソシアネート化合物は、架橋反応を有効に行なわしめる上において、OH基の含有量に対して当量以上、好ましくは2倍当量以上、更に好ましくは3倍当量以上の割合において用いられるものであり、またその上限としては、一般に15倍当量程度とされることとなる。

【0024】また、かかるフッ素変性アクリレート系樹脂とフッ素化オレフィン系樹脂と所定の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂との三成分をベース樹脂として用いて形成される保護層18の厚さとしては、その用途に応じて適宜に決定されるものであるが、一般に1～50 $\mu$ m、好ましくは3～10 $\mu$ m程度の厚さにおいて形成されることとなる。更に、そのような保護層18には、ロールの帯電特性を充分に発揮させるべく、その体積抵抗率が $10^6 \sim 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度に調整されることが望ましい。そして、そのために、上記のフッ素

変性アクリレート系樹脂等の三成分からなるベース樹脂には、必要に応じて公知の各種導電剤が配合され、充填されることとなる。具体的には、カーボンブラック、グラファイト、金属粉、導電性酸化チタンの如き導電性金属酸化物等の電子導電剤や、多価金属塩、第4級アンモニウム塩等のイオン導電剤が用いられるのである。

【0025】さらに、そのような保護層18を構成するベース樹脂の一分たる、所定の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂におけるOH基と、そのような樹脂と共に配合された架橋剤との間の反応は、かかる保護層18が形成された後、適当な時期において加熱処理されることによって進行せしめられ、以て非（フッ素変性）アクリレート系樹脂の重合体構造内に、有効な架橋構造が導入せしめられ得るのであり、そしてそれによって、その下の抵抗調整層16との間の密着性が効果的に高められ、剥離や割れ等の発生も、有利に回避され得ることとなるのである。なお、このような非（フッ素変性）アクリレート系樹脂中への架橋構造の導入のための加熱処理の条件は、かかる非（フッ素変性）アクリレート系樹脂中のOH基の存在量や架橋剤の種類等によって適宜に選定されることとなるが、一般に120～150℃程度の温度において、5分～30分程度保持する条件下において、行なわれることとなる。

【0026】ところで、それら図1や図2に示される半導電性ロール（帯電ロール）を作製するに際しては、上述した各形成材料を用いて、先ず、金型成形等の公知の成形手法によって、軸体10の外周面上に導電性弾性体若しくは導電性発泡体にて構成される柔軟性基層12を形成し、その後、該柔軟性基層12の外周面上に、ディッピング等の公知のコーティング手法により、軟化剤移行防止層14、抵抗調整層16、更には保護層18を、それぞれ、所定厚さにおいて順次積層形成するのであり、これによって、目的とする半導電性ロールが得られるのである。

【0027】そして、このような構成を有する半導電性ロール（帯電ロール）にあっては、軸体10上に、柔軟性基層12、軟化剤移行防止層14、抵抗調整層16、保護層18が順次設けられた構成により、該柔軟性基層12にて低硬度乃至は柔軟性と良好な導電性が付与されることとなり、また、軟化剤移行防止層14にて、柔軟性基層12からのオイル等の軟化剤のブリード現象が、より効果的に防止されることとなるのであり、更には抵抗調整層16にて、優れた耐電圧性（耐リーク性）を備えたものとなっているのである。しかも、保護層18が、フッ素変性アクリレート系樹脂をベース樹脂の一つとしているところから、かかるフッ素変性アクリレート系樹脂の有する汚れの付着防止機能にて、表面にトナーが付着して、固着するのを、効果的に阻止乃至は抑制せしめ得ることとなったのであり、またベース樹脂の他の一つの成分として、フッ素化オレフィン系樹脂を用い

ることによって、その汚れ浸透防止機能にて、各種汚れの拭き取り性を改善し、以てトナーが表面に付着しても、それが除去され易くして、ロール表面の清浄化が有利に達成され得るのであり、更にはベース樹脂の他の一成分として、非（フッ素変性）アクリレート系樹脂を用いることによって、そのような保護層18の抵抗調整層16に対する密着性を有利に改善せしめて、ロールの耐久性を向上せしめ得るのである。

#### 【0028】

【実施例】以下に、本発明の幾つかの実施例を示し、本発明を更に具体的に明らかにすることとするが、本発明が、そのような実施例の記載によって、何等の制約をも受けるものでないことは、言うまでもないところである。また、本発明には、以下の実施例の他にも、更には

柔軟性基層（12）形成材料の配合組成

ポリノルボルネンゴム	100重量部
ケッチェンブラック	50重量部
ナフテン系オイル	400重量部

#### 【0031】

軟化剤移行防止層（14）形成材料の配合組成

N-メトキシメチル化ナイロン	100重量部
カーボンブラック	15重量部

#### 【0032】

抵抗調整層（16）形成材料の配合組成

エピクロルヒドリンゴム	100重量部
第4級アンモニウム塩 （テトラメチルアンモニウムパークロレート）	1重量部

【0033】そして、上記の各形成材料を用いて、先ず、金型成形により、芯金（直径：8mm）の外周面上に、3.5mm厚さの柔軟性基層12を形成した後、通常のディッピング手法により、厚さ：8μmの軟化剤移行防止層14を形成し、更に厚さ：100μmの抵抗調整層16を形成して、供試ロールを作製した。

【0034】次いで、フッ素変性アクリレート系樹脂（A成分）、フッ素化オレフィン系樹脂（B成分）、及びOH価の異なる、即ちOH含有量の異なる各種の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂（C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>成分）を、下記表1に示される割合において、種々組み合わせ、更に架橋剤として、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリメチロールプロパンアダクト体を用い、それを下記表1に示されるNCO/OH当量比となるように配合せしめ、また必要に応じて、導電性酸化チタンを配合せしめた後、メチルエチルケトンに溶解して、保護層（18）形成用の各種コーティング液を調製した。なお、ここでは、フッ素変性アクリレート系樹脂（A成分）としては、アクリル酸の部分フッ素化アルキルエステルとメチルメタクリレートとを主成分とする共重合体を用い、またフッ素化オレフィン系樹脂（B成分）としては、フッ化ビニリデン-4フッ化エチレン共重合体を用い、更に非（フッ素変性）アクリレート系樹脂（C<sub>1</sub>

上記の具体的記述以外にも、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、当業者の知識に基づいて種々なる変更、修正、改良等を加え得るものであることが、理解されるべきである。

【0029】先ず、図1に示されるロール構成の半導電性ロールを得るべく、下記の配合に従って、導電性弾性体からなる柔軟性基層（12）形成材料、軟化剤移行防止層（14）形成材料、抵抗調整層（16）形成材料を、それぞれ、調製した。また、軟化剤移行防止層形成材料、抵抗調整層形成材料については、メチルエチルケトンに溶解して、それぞれ、所定粘度のコーティング液とした。

#### 【0030】

～C<sub>4</sub>成分）としては、ヒドロキシエチルメタクリレートの共重合割合の異なる、従ってOH価の異なる各種のメチルメタクリレート系樹脂を用いた。

【0035】そして、このようにして得られた各々のコーティング液を用いて、前記供試ロールの外周面上に、換言すれば抵抗調整層16の外表面上に、それぞれ、下記の表1に示される如き厚さの保護層18を形成し、更に、130℃×15分の熱処理を施して、所定の非（フッ素変性）アクリレート系樹脂の架橋を行なわしめることにより、目的とする各種の半導電性ロールを得た。

【0036】かくして得られた各種半導電性ロールについて、そのトナー付着性を調べた。即ち、それぞれの半導電性ロールを帯電ロールとして用い、市販のレーザービーム・プリンタ〔レーザージェット4プラス：ヒューレット・パッカード社製〕に取り付け、23℃×53%RHの環境下で、所定の画像を、それぞれ、1000枚、連続的にプリントアウトした後、各帯電ロール上に付着しているトナーをテープ（3M社製、スコッチ・メンディングテープ）にて除去し、そして、そのテープに転写された付着トナーの濃度を、X-RITE社製の反射濃度計を用いて測定し、その値が0.5以下の、トナー付着濃度が低く、従ってトナーの付着し難いものを○とした。また、上述の如く、市販のレーザービームプリ

ンタに帯電ロールとして適用した場合における、15℃×10%RH環境下での1000枚プリントアウト（通紙）後、5000枚プリントアウト（通紙）後、及び10000枚プリントアウト（通紙）後の耐久画像特性について調べ、その画像が良好なものを○、実用上許容され得るものを△、ロールの表層に割れが発生して画像に

乱れが生じ、そのため画像が不良であって、実用に供し難いものを×として、評価した。そして、それらの結果を、下記表1に併せて示した。

【0037】

【表1】

		実 施 例							比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2
・ 保 護 層 組 成	A成分	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	B成分	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	C <sub>1</sub> 成分	—	—	—	—	—	—	—	50	—
	C <sub>2</sub> 成分	50	—	—	—	—	—	—	—	—
	C <sub>3</sub> 成分	—	50	50	50	50	—	50	—	50
	C <sub>4</sub> 成分	—	—	—	—	—	50	—	—	—
保護層組成物のOH価		0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0	0.5
架橋剤配合の有無		有	有	有	有	有	有	有	無	無
NCO/OH (当量比)		5	3	5	10	15	5	1	—	—
トナー 付 着 性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐 久 画 像 特 性	1000枚 通紙後	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	5000枚 通紙後	○	○	○	○	○	○	○	○	○
	1万枚 通紙後	○	○	○	○	○	○	×	×	×

\*：重量部

A成分：フッ素変性アクリレート系樹脂

B成分：フッ素化オレフィン系樹脂

C<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>成分：非（フッ素変性）アクリレート系樹脂

（但し、C<sub>1</sub>成分OH価＝0、C<sub>2</sub>成分OH価＝0.6

C<sub>3</sub>成分OH価＝1、C<sub>4</sub>成分OH価＝2）



【0038】かかる表1の結果より明らかなように、本発明に従う実施例1～7の半導電性ロール（帯電ロール）にあつては、トナーの付着量が少なく、また、保護層を構成する非（フッ素変性）アクリレート系樹脂への架橋構造の導入にて、ロールの表層に割れが発生し難く、そのために画像に乱れが生じ難く、耐久画像特性において著しく優れていることが認められるのである。これに対して、比較例1及び2の半導電性ロールにおいては、保護層を構成する非（フッ素変性）アクリレート系樹脂中に架橋構造が導入されていないところから、耐久画像特性において、プリントアウトの枚数が増加するにつれて、ロール表層に割れが惹起されて、画像に乱れが生じ、そのために画質が低下して、実用に供し難くなるのである。

【0039】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明に従う半導電性ロールにあつては、その感光体ドラムに接する最外層が、フッ素変性アクリレート系樹脂をベース樹脂の一分分として用いて形成されているところから、かかるフッ素変性アクリレート系樹脂の優れた汚れ付着防止機能を発揮せしめることによって、ロール表面におけるトナーの付着（固着）が効果的に防止乃至は抑制され得、以て画質劣化を効果的に阻止せしめ得て、製品耐久性の向上（換言すればロールの長寿命化）を有利に達成し得たのであり、また、そのようなフッ素変性ア

クリレート系樹脂に対するフッ素化オレフィン系樹脂の更なる配合によって、かかるフッ素化オレフィン系樹脂の汚れ浸透防止機能を巧みに利用してロール表面の清浄化の容易性を高めて、トナーの付着防止に効果的に寄与せしめ得ることとなったのであり、更には、OH基を有する非（フッ素変性）アクリレート系樹脂を配合し、そして所定の架橋剤にて、かかるOH基と反応せしめることによって、有効な架橋構造を非（フッ素変性）アクリレート系樹脂中に導入せしめることにより、かかる最外層の密着性を著しく高め得て、剥離や割れの発生を効果的に抑制乃至は阻止せしめ、以て耐久性の向上に著しく寄与せしめ得たのであり、そこに、本発明の大きな技術的意義が存するのである。

【図面の簡単な説明】

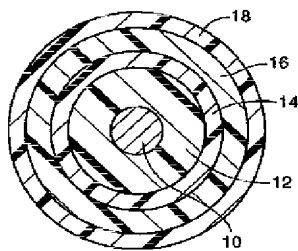
【図1】本発明に従う半導電性ロールである帯電ロールの一例を示す横断面説明図である。

【図2】本発明に従う半導電性ロールである帯電ロールの異なる例を示す横断面説明図である。

【符号の説明】

- 10 軸体
- 12 柔軟性基層
- 14 軟化剤移行防止層
- 16 抵抗調整層
- 18 保護層

【図1】



【図2】

